

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-320770

(43)Date of publication of application : 24.11.1999

(51)Int.Cl.

B32B 27/30

(21)Application number : 10-133844

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 15.05.1998

(72)Inventor : NISHI EIICHI
SAITO MASAYUKI
ASAKURA JIYUNKO

(54) LAMINATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a laminate wherein a layer of fluoroplastic (ETFE) comprising an ethylene/tetrafluoroethylene copolymer and a layer of a thermoplastic resin other than ETFE are strongly bonded.

SOLUTION: A layer of ETFE having melt flow characteristics wherein a melt flow rate is 40 or more and infrared absorbing characteristics such that a marked absorption peak is within a wave number range of 1,720-1,800 cm⁻¹ in an infrared absorption spectrum and a layer of other thermoplastic resin are brought to a direct contact state. The thermoplastic resin is polyamide 6, polyamide 11 or polyamide 12.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-320770

(43) 公開日 平成11年(1999)11月24日

(51) Int.Cl.⁶
B 3 2 B 27/30

識別記号

F I
B 3 2 B 27/30

D

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-133844

(22) 出願日 平成10年(1998) 5月15日

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 西 栄一

神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番地2

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 斉藤 正幸

神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番地2

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 朝倉 潤子

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(54) 【発明の名称】 積層体

(57) 【要約】

【課題】 エチレン-テトラフルオロエチレン系共重合体からなるフッ素樹脂 (E T F E) の層とそれ以外の熱可塑性樹脂の層とが強固に接着している積層体の提供。

【解決手段】 メルトフローレートが40以上の熔融流動特性、および/または、赤外線吸収スペクトルにて波数1720~1800 cm⁻¹の範囲内に顕著な吸収ピークを有するという赤外線吸収特性、を有するE T F Eの層と、他の熱可塑性樹脂の層とが直接接している積層体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】メルトフローレートが40以上の熔融流動特性、および赤外線吸収スペクトルにおいて波数1720～1800 cm⁻¹の範囲内に顕著な吸収ピークを有するという赤外線吸収特性、のうち少なくともいずれかの特性を有するエチレン-テトラフルオロエチレン系共重合体からなるフッ素樹脂 (A) の層と、フッ素樹脂

(A) 以外の熱可塑性樹脂 (B) の層とが直接接触している積層体。

【請求項2】メルトフローレートが40以上の熔融流動特性を有し、かつ赤外線吸収スペクトルにおいて波数1720～1800 cm⁻¹の範囲内に顕著な吸収ピークを有するという赤外線吸収特性を有するエチレン-テトラフルオロエチレン系共重合体からなるフッ素樹脂 (A) の層とフッ素樹脂 (A) 以外の熱可塑性樹脂 (B) の層とが直接接触している積層体。

【請求項3】熱可塑性樹脂 (B) が、ポリアミド6、ポリアミド11またはポリアミド12である請求項1または2記載の積層体。

【請求項4】フッ素樹脂 (A) の層側および熱可塑性樹脂 (B) の層側の少なくとも一方に、それらの樹脂と同一または異なる熱可塑性樹脂の層が存在する請求項1、2または3記載の積層体。

【請求項5】フッ素樹脂 (A) の層側に存在する熱可塑性樹脂の層が、フッ素樹脂 (A) と同一または異なるエチレン-テトラフルオロエチレン系共重合体からなるフッ素樹脂の層である請求項4記載の積層体。

【請求項6】フッ素樹脂 (A) の層が導電性を有する層である請求項1、2、3、4または5記載の積層体。

【請求項7】フッ素樹脂 (A) の層側に存在する熱可塑性樹脂の層が導電性を有する層である請求項4、5または6記載の積層体。

【請求項8】導電性を有する層の材料の体積固有抵抗が、 $1 \times 10^0 \sim 1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ である請求項6または7記載の積層体。

【請求項9】積層体がチューブ状積層体である請求項1～8のいずれか記載の積層体。

【請求項10】チューブ状積層体が液体燃料輸送用チューブである請求項9記載の積層体。

【請求項11】積層体がフィルム状積層体である請求項1～8のいずれか記載の積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特定のエチレン-テトラフルオロエチレン系共重合体からなるフッ素樹脂の層を含む積層体であり、その層と他の層間の接着性に優れた積層体に関する。

【0002】

【従来の技術】エチレン-テトラフルオロエチレン系共重合体からなるフッ素樹脂 (以下、ETFEという)

は、耐薬品性、耐候性、表面特性等に優れ、幅広い分野で用いられている。例えば、ETFEのフィルムが金属やガラス等の無機材料や合成樹脂類等の有機材料の表面被覆材として用いられている。通常、熱可塑性樹脂の積層体は、熱可塑性樹脂の層を共押し出しや熱融着等により直接重ね合わせ、接着させて製造される。しかし、積層体が特性の大きく異なる樹脂の積層体である場合は、その積層体の層間接着力は充分ではなかった。特に、ETFEと他の熱可塑性樹脂を共押し出し成形法や熱融着方法により積層して得られた多層フィルムや多層チューブは充分な層間接着力を有するものではなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、特定のETFE層と熱可塑性樹脂層とが直接強固に接着した積層体を提供する。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、メルトフローレートが40以上の熔融流動特性、および赤外線吸収スペクトルにおいて波数1720～1800 cm⁻¹の範囲内に顕著な吸収ピークを有するという赤外線吸収特性、のうち少なくともいずれかの特性を有するエチレン-テトラフルオロエチレン系共重合体からなるフッ素樹脂

(A) [以下、ETFE (A) という] の層と、フッ素樹脂 (A) 以外の熱可塑性樹脂 (B) の層とが直接接触している積層体を提供する。また、本発明は、メルトフローレートが40以上の熔融流動特性を有し、かつ赤外線吸収スペクトルにおいて波数1720～1800 cm⁻¹の範囲内に顕著な吸収ピークを有するという赤外線吸収特性を有するエチレン-テトラフルオロエチレン系共重合体からなるフッ素樹脂 (A) [ETFE (A) の1種である] の層とフッ素樹脂 (A) 以外の熱可塑性樹脂 (B) の層とが直接接触している積層体を提供する。

【0005】なお、本発明におけるETFE (A) のメルトフローレートとは、ASTMD-3159に規定された方法により測定される値である。すなわち、ETFE (A) 単独を用いた場合、それが温度297℃、荷重5 kgで10分間に径2 mm、長さ10 mmのノズルを通過する量 (g/10分) である。また、本発明において、赤外線吸収スペクトルにおいて波数1720～1800 cm⁻¹の範囲内に顕著な吸収ピークを有するとは、赤外線吸収スペクトルの測定に樹脂単独からなる厚さ100 μmの試料を用いた場合、吸光度が0.002以上の吸収ピークが波数1720～1800 cm⁻¹の範囲内に存在することをいう。

【0006】メルトフローレート [以下、MFRという] は熔融流動特性の指標であり、分子量の指標でもある。通常、重合により得られるETFEのMFRは40未満 (例えば、市販の高MFRのETFEであるアフロンLF-740AP (旭硝子社販売) のMFRは38) である。MFRが40以上であるETFE (A) は、従

来接着力が充分でない材料や接着が不可能であった材料に対しても大きな接着力を有する。より好ましいETFE(A)のMFRは50以上であり、特に60以上が好ましい。ETFE(A)のMFRの上限は特に限定されず、実質的に無限大[すなわち、温度297℃で液体]であってもよい。ただし、本発明積層体の使用温度下では接着力のある固体である必要がある。

【0007】また、本赤外線吸収特性を有するETFE(A)は、従来接着力が充分でない材料や接着が不可能であった材料に対しても大きな接着力を有する。特に、波数1759cm⁻¹または1788cm⁻¹に顕著な吸収ピークを有するETFE(A)は、他の材料との接着力を飛躍的に増大するために好ましい。特に、MFRが40以上でありかつ本赤外線吸収特性を有するETFE(A)は、従来接着力が充分でない材料や接着が不可能であった材料に対しても実用的に充分大きな接着力を有するために好ましい。

【0008】ETFEは、テトラフルオロエチレン(以下、TFEという)とエチレンを共重合して得られる共重合体、またさらにこれらのモノマーとさらに1種以上のこれらのモノマーと共重合可能な他のモノマーとを共重合させて得られる共重合体である。TFEに基づく重合単位/エチレンに基づく重合単位/他のモノマーに基づく重合単位の割合がモル比で(70~35)/(25~60)/(0~40)である共重合体が好ましい。特にモル比で(65~50)/(30~45)/(0~10)である共重合体が好ましい。

【0009】TFEおよびエチレンと共重合可能な他のモノマーとしては、プロピレン、ブテン等の α -オレフィン類、フッ化ビニリデン、(パーフルオロブチル)エチレン等の重合性不飽和基に水素原子が直接結合しているフルオロオレフィン類、アルキルビニルエーテル、(フルオロアルキル)ビニルエーテル等のビニルエーテル類、(フルオロアルキル)メタクリレート、(フルオロアルキル)アクリレート等の(メタ)アクリレート類等、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)等の重合性不飽和基に水素原子が直接結合していないパーフルオロモノマー類を使用できる。

【0010】MFRが40以上のETFE(A)は下記の方法で製造できる。第一の方法は、重合により直接MFRが40以上のETFE(A)を製造する方法である。例えば懸濁重合で製造する場合、水系媒体に炭化水素系過酸化物を開始剤とし連鎖移動剤を添加し、連鎖移動剤の種類や添加量を調整して、生成する重合体の分子量を調節する(すなわち、通常のETFEよりも低分子量の重合体を得る)ことにより、MFRが40以上のETFE(A)を得ることができる。ETFE(A)の製造に関しては、塊状重合、懸濁重合、乳化重合、溶液重合等の従来公知の各種重合方法を採用できる。なお、上

記重合により得られるETFE(A)は通常本赤外線吸収特性を有しない。

【0011】第二の方法は、通常の重合法で得られるETFE(MFRが40未満のETFE)に対して分子鎖の切断を引き起こし低分子量化することにより、MFRを40以上とする方法である。例えば、ETFEを放射線、紫外線、低温プラズマ等の高エネルギー線の照射や、加熱処理により得られる。この処理において処理雰囲気中に酸素を存在させることにより、効果的にMFRが40以上のETFE(A)を得ることができる。すなわち、より高い酸素濃度雰囲気での処理が有効であり、通常は空気雰囲気下で処理を行う。加熱処理の場合、例えば、ETFEを空気中で300℃以上で3分間以上、好ましくは330~400℃で5~30分間、加熱することにより目的のETFE(A)を得ることができる。第二の方法として好ましい方法はこの空気中で300℃以上で3分間以上加熱処理する方法である。通常のETFEの融点は約300℃前後であり、したがって、この処理は通常非処理ETFEの融点以上の温度で行われる。

【0012】第三の方法は、遊離ラジカルによりETFEに対して分子鎖の切断を引き起こし低分子量化することにより、MFRを40以上とする方法である。例えば、MFRが40未満のETFEとパーオキシドを熔融混練して、パーオキシドから発生した遊離ラジカルによりETFEの分子鎖の切断を引き起こし低分子量化することにより、MFRが40以上のETFE(A)を得ることができる。処理温度はパーオキシドが分解して遊離ラジカルが発生する温度以上であり、通常120℃以上である。熔融混練を行う場合はETFEの熔融温度以上が採用される。この処理を行う温度としては、ETFEの熔融温度~350℃が好ましい。

【0013】パーオキシドとしては、例えば、ケトンパーオキシド類、2,5-ジメチル-2,5-ビス(ターブチルパーオキシ)ヘキサン等のジアルキルパーオキシド類、ベンゾイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート等のパーオキシジカーボネート類、ターブチルパーオキシイソブチレート等のアルキルパーエステル類、ターブチルヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド類などを使用する。

【0014】これら第二の方法や第三の方法で用いる原料のETFEとしては、MFRが40未満のETFEが用いられるが、これに限定されない。例えば第一の方法で製造されたETFE(A)などのMFRが40以上のETFEをより高いMFRとするために第二の方法や第三の方法を適用することもできる。

【0015】本発明におけるETFE(A)の本赤外線吸収特性は、赤外線吸収スペクトルにおいて波数1720~1800cm⁻¹の範囲内の顕著な吸収ピークに相当する官能基がETFE(A)に存在することに起因する

特性であると推測される。この官能基は通常の重合法で得られるE T F Eには存在しない。この官能基は、E T F Eから水素原子やフッ素原子等の引き抜く反応により分子鎖に新たに発生した二重結合が酸素原子と反応して生成する官能基であると考えられる。したがって、例えば前記M F Rが40以上のE T F E (A)を得る方法のうち、第二の方法や第三の方法でこの本赤外線吸収特性を有するE T F E (A)を製造できる。すなわち、これらの方法によってE T F Eの分子鎖に二重結合を導入されるとともに酸素原子がこの二重結合に反応して、上記官能基を有するE T F Eが得られると考えられる。

【0016】前記第二の方法で本赤外線吸収特性を有するE T F E (A)を製造する場合、特に酸素含有雰囲気下で高エネルギー線照射や加熱処理を行うことが好ましい。特に、E T F Eを空气中で300℃以上で3分間以上、好ましくは330～400℃で5～30分間、加熱する方法が好ましい。前記第三の方法で本赤外線吸収特性を有するE T F E (A)を製造する場合は、E T F Eとパーオキシドを溶融、混練する方法が好ましい。特に、E T F Eの溶融温度～350℃で原料E T F Eとパーオキシドを溶融混練する方法が好ましい。これらの方法で雰囲気酸素またはパーオキシドに由来する遊離ラジカル（または雰囲気酸素と遊離ラジカルの両者）が前記官能基の生成に寄与すると考えられる。これらの方法を適用する原料E T F Eとしては、M F Rが40未満のE T F EでもM F Rが40以上のE T F Eでもよい。

【0017】M F Rが40以上でありかつ本赤外線吸収特性を有するE T F E (A)は、上記のように、前記第二の方法や第三の方法で製造できる。これらの方法はM F Rが40以上のE T F E (A)を製造できる方法であるとともに本赤外線吸収特性を有するE T F E (A)を製造できる方法であるからである。特に、E T F Eを空气中で300℃以上で3分間以上、好ましくは330～400℃で5～30分間以上の熱処理を行う方法、および、E T F Eの溶融温度～350℃でE T F Eとパーオキシドを溶融混練する方法が好ましい。

【0018】フッ素樹脂(A)以外の熱可塑性樹脂(B)としては種々の熱可塑性樹脂を使用する。また、いわゆる熱可塑性エラストマと呼ばれる柔軟性のある熱可塑性樹脂であってもよい。また異なる熱可塑性樹脂の混合物であってもよい。この熱可塑性樹脂としては、具体的には、例えば、以下の熱可塑性樹脂がある。

【0019】E T F E (A)以外のフッ素樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、ABS樹脂、BS樹脂、MBS樹脂、EVA樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマ、ポリアミド系熱可塑性エラストマ、ポリエステル系熱可塑性エラストマ、ポリブタジエン系熱可塑性エラストマ、ポリス

チレン系熱可塑性エラストマ、ポリ塩化ビニル熱可塑性エラストマ、フッ素熱可塑性エラストマ。

【0020】より具体的には例えば以下のような熱可塑性樹脂がある。E T F E (A)以外のE T F E、P F A、F E Pなどのフッ素樹脂。ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂。ポリアミド6、ポリアミド11、ポリアミド12などのポリアミド樹脂。ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル樹脂。ポリメチルメタクリレートなどのアクリル樹脂。

【0021】熱可塑性樹脂(B)として好ましいものはポリアミド樹脂やポリアミド系熱可塑性エラストマなどのポリアミド系熱可塑性樹脂である。特に、ポリアミド6、ポリアミド11、ポリアミド12などのポリアミド樹脂が好ましい。これらポリアミド系熱可塑性樹脂は燃料油に対する浸透性が比較的小さい。

【0022】本発明積層体の層を構成する各樹脂には、必要に応じ種々の添加剤を含ませうる。これら添加剤は前記した層の要求性能を阻害しないものが好ましい。例えば、所定の接着性を維持しうるかぎりE T F E (A)に種々の添加剤を含ませうる。このような添加剤としては、例えば充填剤、強化繊維、顔料、可塑剤、接着付与剤、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤などがある。また、E T F E (A)には所定の接着性を維持しうるかぎり他の樹脂を配合でき、例えば、通常のE T F Eを配合してもよい。

【0023】本発明の積層体は、フッ素樹脂(A)の層[以下、層(A)という]と熱可塑性樹脂(B)の層[以下、層(B)という]が直接接触している積層体である。本発明の積層体は、層(A)、層(B)からなる2層構造体に限定されない。層(A)、層(B)が直接接触している2層構造[以下、層(A) / (B)という]を含むかぎり、3層以上の構造からなる積層体であってもよい。層(A) / (B)の層(A)側には層(A)と同じ樹脂または異なる樹脂からなる層を1層以上形成しうる。層(A)のE T F E (A)は、それ同士はいうまでもなく前記のように熱可塑性樹脂(B)などの樹脂と高い接着力を持って接着しうる。同様に、層(A) / (B)の層(B)側には層(B)と同じ樹脂または異なる樹脂からなる層を1層以上形成しうる。さらに場合により層(A)、層(B)に接触する層は樹脂以外の材料からなってもよい。好ましい他の層は熱可塑性樹脂の層である。

【0024】層(A) / (B)の層(A)側に第3の層が存在する場合、その層を以下、層(C)という。層(A)に直接接触する層(C)の材料は、前記熱可塑性樹脂(B)と同様の熱可塑性樹脂が好ましい。しかしこれに限られず、熱可塑性樹脂以外の樹脂や樹脂以外の材料からなってもよい。好ましい層(C)の材料は熱可塑性フッ素樹脂であり、E T F E (A)以外のE T F

Eが特に好ましい。また、層(C)は層(A)と同じ樹脂(すなわち、ETFE(A))からなっている、異なる物性を有する樹脂の層であることも好ましい(例えば、層(A)はETFE(A)のみからなる層で、層(C)がETFE(A)と下記導電性添加剤を含む導電性を有する層である場合)。層(C)の熱可塑性樹脂には前記した種々の添加剤を含ませう。

【0025】本発明積層体の用途としては、特に燃料輸送用チューブや燃料貯蔵容器であることが好ましい。ETFE(A)を含めETFEはガソリンなどの液体燃料に対して耐食性が高い、他の熱可塑性フッ素樹脂と比較して特に液体燃料の浸透性が少ないという特徴を有する。したがって、液体燃料と接する層がETFE

(A)やETFEの層である場合、積層体の層間接着力は液体燃料の浸透により影響されるおそれが少なく、初期の高い接着力が維持される特徴を有する。このように、ETFE(A)やETFEなどの樹脂からなる層は液体燃料に直接接触する表面層であるかその表面により近い層であることが好ましい。これらの用途ではETFE単独では物理的強度等が不充分となるおそれがあり、それを補う層(B)を存在させて本発明積層体とすることによりこの問題を解決しう。

【0026】上記用途では積層体の層の一部、特に燃料に接触する表面層が帯電防止機能を有する導電性を有する層[以下、導電性層という]であることが要求されることが多い。導電性層の材料の体積固有抵抗は、帯電防止機能を発現するため、 $1 \times 10^0 \sim 1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 、特に $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 、の範囲とすることが好ましい。樹脂の層を導電性層とするには導電性添加剤を含む樹脂の層とすることが好ましい。導電性添加剤を含む樹脂の体積固有抵抗をこの範囲とするためには、導電性添加剤や樹脂の種類にもよるが、樹脂100重量部に対して導電性添加剤を1~30重量部、特に5~20重量部、含むことが好ましい。

【0027】導電性添加剤としては、例えば、金属や炭素などの粉末や繊維、酸化亜鉛などの導電性化合物の粉末、表面を金属化するなどの導電化処理した非導電性粉末などがある。金属や炭素などの粉末や繊維としては、例えば、銅、ニッケル、銀等の金属の粉末、鉄、ステンレス鋼等の金属の繊維、カーボンブラック、炭素繊維などがある。導電化処理した非導電性粉末としては、例えば、ガラスビーズ、酸化チタン等の表面を金属スパッタリング、無電解メッキ等で金属化した金属無機化合物粉末がある。

【0028】導電性層を有する本発明積層体としては、前記のように液体燃料に接する表面層かそれに近い層がETFEなどの樹脂からなりかつ導電性層であることが好ましい。したがって、例えば層(A)/(B)の2層からなる積層体の場合、層(A)が液体燃料に接触する表面層でありかつ導電性層であることが好ましい。層

(A)/(B)の層(A)側に層(C)が存在しかつ層(C)が液体燃料に接触する表面層である積層体の場合は、層(C)が導電性層であることが好ましく、特に層(C)がETFE(A)やETFEなどのフッ素樹脂からなりかつ導電性の層であることが好ましい。最も好ましい層(C)は樹脂がETFEである導電性層である。これらの場合、層(B)の材料は物理的強度の要求性能などから前記したようなポリアミド系熱可塑性樹脂であることが好ましい。

10 【0029】本発明積層体の各層の厚さは、特に限定されないが、各々0.05~2.0mmの範囲であることが好適である。本発明積層体の形状は、特に限定されないが、フィルム状の積層体やチューブ状の積層体であることが好ましい。チューブ状の積層体である場合、各層の厚さは上記範囲であり、かつチューブの外径は5~30mm、内径は3~25mmであることが好ましい。また本発明積層体の製法としては、共押し出し成形で積層体を製造する共押し出し成形法が好ましい。しかしこれに限定されず、層を形成する材料からなるフィルム、シート、チューブなどを積層し加圧して熱融着する熱融着法など、種々の方法で製造しう。

【0030】

【実施例】本発明を実施例により具体的に説明する。なお、実施例中、「部」とは重量部を示す。また、参考例における樹脂の赤外線吸収特性は、参考例で製造したペレットを成形した厚さ100 μm のフィルムを用いて測定した。

30 【0031】[参考例1] 100Lの反応器に水27kgとパーフルオロシクロヘキサン42kgの混合溶媒、TFE5.5kg、エチレン0.2kg、(パーフルオロブチル)エチレン0.5kg、連鎖移動剤としてアセトン0.5kgを仕込み、65℃に昇温した後、重合開始剤としてt-ブチルパーオキシイソブチレート10重量%を含むパーフルオロシクロヘキサン溶液300mLを添加して懸濁重合を開始した。重合中、TFE/エチレン[モル比:60/40]混合ガスを供給して圧力一定に維持した。混合ガスの供給量が8kgに達したときに重合を停止した。

40 【0032】スラリをろ過、乾燥して、エチレンに基づく重合単位/TFEに基づく重合単位/(パーフルオロブチル)エチレンに基づく重合単位=58/39/3

(モル比)の重合体Aを得た。その後、重合体Aを1軸押し出し機を用いて、温度270℃、滞留時間3分間の条件でペレット化し、ペレット1を得た。ペレット1の樹脂のMFRは72であった。また、波数1720~1800 cm^{-1} に吸収ピークは認められなかった。

50 【0033】[参考例2]連鎖移動剤のアセトンの仕込み量を0.2kgとした以外は参考例1と同様にして重合体Bを製造した。重合体Bは、エチレンに基づく重合単位/TFEに基づく重合単位/(パーフルオロブチル)

ル) エチレンに基づく重合単位=58.5/39.0/2.5(モル比)であった。その後、重合体Bを1軸押し出し機を用いて、温度265℃、滞留時間2分間の条件でペレット化し、ペレット2を得た。ペレット2の樹脂のMFRは26であった。また、波数1720~1800 cm^{-1} に吸収ピークは認められなかった。図1にその赤外線吸収スペクトルを示す。

【0034】[参考例3] ペレット2の100部を350℃のオープンで60分間熱処理を行った後、熱処理物を1軸押し出し機を用いて、温度270℃、滞留時間3分間の条件でペレット化し、ペレット3を得た。ペレット3の樹脂のMFRは83であった。また、波数1759 cm^{-1} に0.058の吸光度、1788 cm^{-1} に0.008の吸光度が測定された。図2にその赤外線吸収スペクトルを示す。

【0035】[参考例4] ペレット2を100部、 α -ブチルヒドロパーオキシド0.2部の混合物を2軸押し出し機を用い、温度310℃、滞留時間5分間の条件で熔融混練してペレット化し、ペレット4を得た。ペレット4の樹脂のMFRは64であり、また1759 cm^{-1} に0.040の吸光度、1788 cm^{-1} に0.016の吸光度が測定された。図3にその赤外線吸収スペクトルを示す。

【0036】[参考例5] ペレット2の100部、導電性添加剤としてカーボンブラック(電気化学工業社製、デンカブラック)20部をあらかじめ混合し、2軸押し出し機を用い温度270℃、滞留時間3分間の条件で熔融混練してペレット化し、ペレット5を得た。ペレット5の樹脂の体積固有抵抗は $2.1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。なお、カーボンブラックを混合しないで、ペレット2を上記の条件で熔融混練して得られた樹脂のMFRは26であり、波数1720~1800 cm^{-1} に吸収ピークは認められなかった。

【0037】[参考例6] 重合体Bの造粒粉末(平均粒径1~2mm)を空気中で、出力1.2kWのコロナ放電処理した後、1軸押し出し機を用い、温度260℃、滞留時間2分間の条件でペレット化し、ペレット6を得た。ペレット6の樹脂のMFRは24であり、また1759 cm^{-1} に0.035の吸光度、1788 cm^{-1} に0.004の吸光度が測定された。

【0038】[参考例7] ペレット1の100部、導電性添加剤としてカーボンブラック(電気化学工業社製、デンカブラック)20部をあらかじめ混合し、2軸押し出し機を用い温度350℃、滞留時間3分間の条件で熔融混練してペレット化し、ペレット7を得た。ペレット7の樹脂の体積固有抵抗は $1.6 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、カーボンブラックを混合しないで、ペレット1を上記の条件で熔融混練して得られた樹脂のMFRは52であり、1759 cm^{-1} に0.039の吸光度、1788 cm^{-1} に0.005の吸光度が測定された。

【0039】[例1] 共押し出し成形機を用い3層構造の積層チューブを製造した。ペレット1をチューブ中間層を形成するシリンダに供給し、シリンダの熔融ゾーン温度270℃、滞留時間3分としてシリンダの輸送ゾーンに移送させた。ポリアミド12のペレット(ダイセル・ヒュルズ社製、L-2121)(以下、ペレット8という)をチューブ外層を形成するシリンダに供給した。また、ペレット5を内層を形成するシリンダに供給した。ペレット8およびペレット5のシリンダの輸送ゾーンにおける温度をそれぞれ240℃、270℃、滞留時間をそれぞれ2分間、3分間とし、共押し出しダイの温度を260℃に設定し、ペレット8の材料からなる外層、ペレット1の材料からなる中間層およびペレット5の材料からなる内層から構成される3層構造の積層チューブを成形した。

【0040】積層チューブの外径は8mm、内径は6mmであり、外層、中間層、内層の厚みは、それぞれ0.75mm、0.15mmおよび0.10mmであった。また、外層と中間層の剥離強度は7.2 kg/cm であり、内層の導電層の体積固有抵抗は $3.2 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。さらに、得られたチューブを燃料油(JIS K6301における燃料油C(イソオクタン/トルエン=50/50(容積比))、以下の例も同じ)に60℃で240時間浸漬しその後測定した外層と中間層の剥離強度は5.8 kg/cm であり、また、内層と中間層との界面は剥離が不可能であった。このように、この積層チューブは液体燃料輸送用積層チューブとして特に適した特性を有していた。

【0041】[例2] 例1と同様に共押し出し成形機を用い2層構造の積層フィルムを製造した。ペレット3をフィルムの一層を形成するシリンダに供給し、また、ポリアミド11のペレット(東レ社製、リルサン AES N 20 TL)(以下、ペレット9という)を他の層を形成するシリンダに供給した。ペレット3およびペレット9のシリンダの輸送ゾーンにおける温度をそれぞれ265℃、240℃、滞留時間をそれぞれ2分間、3分間とし、共押し出しダイの温度を255℃とした。これにより、ペレット9の材料からなる層およびペレット3の材料からなる層から構成される積層フィルムが得られた。ペレット9の材料からなる層の厚さは0.60mm、およびペレット3の材料からなる層の厚さは0.10mmであり、層間の剥離強度は6.1 kg/cm であった。

【0042】[例3] 例1と同様に共押し出し成形機を用い3層構造の積層チューブを製造した。ペレット4をチューブ中間層を形成するシリンダに供給し、シリンダの熔融ゾーン270℃、滞留時間3分後、シリンダの輸送ゾーンに移送させた。ポリアミド12のペレット(ダイセル・ヒュルズ社製、L-2140)(以下、ペレット10という)をチューブ外層を形成するシリンダに供

給した。また、ペレット5を内層を形成するシリンダに供給した。ペレット10およびペレット5のシリンダの輸送ゾーンにおける温度をそれぞれ240℃、270℃、滞留時間をそれぞれ2分間、3分間とし、共押し出しダイの温度を260℃に設定し、3層構造の積層チューブを成形した。このチューブは、ペレット10の材料からなる外層、ペレット4の材料からなる中間層、ペレット5の材料からなる内層からなる。

【0043】積層チューブの外径は8mm、内径は6mmであり、外層、中間層、内層の厚さは、それぞれ0.75mm、0.15mmおよび0.10mmであった。外層と中間層の剥離強度は7.2kg/cmで、内層の導電層の体積固有抵抗は $3.2 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、得られた積層チューブを燃料油に60℃で240時間浸漬し、その後測定した外層と中間層の剥離強度は5.8kg/cmであり、また、内層と中間層との界面は剥離が不可能であった。このように、この積層チューブは液体燃料輸送用積層チューブとして特に適した特性を有していた。

【0044】【例4】例2と同様に共押し出し成形機を用い2層構造の積層フィルムを製造した。ペレット6をフィルムの一層を形成するシリンダに供給し、また、ポリアミド6のペレット（東レ社製、BM1042）（以下、ペレット11という）を他の層を形成するシリンダに供給した。ペレット6およびペレット11のシリンダの輸送ゾーンにおける温度をそれぞれ265℃、260℃、滞留時間をそれぞれ2.5分間、3分間とし、共押し出しダイの温度を260℃に設定し、ペレット11の材料からなる層およびペレット6の材料からなる層からなる積層フィルムを成形した。ペレット11の材料からなる層の厚さは0.80mm、およびペレット6の材料からなる層の厚さは0.20mmであり、層間の剥離強度は2.9kg/cmであった。

【0045】【例5】例1と同様に共押し出し成形機を用い2層構造の積層チューブを製造した。ペレット7をチューブ内層を形成するシリンダに供給し、また、ペレット8を外層を形成するシリンダに供給した。ペレット7およびペレット8のシリンダの輸送ゾーンにおける温度をそれぞれ280℃、240℃、滞留時間をそれぞれ3分間、2分間とし、共押し出しダイの温度を260℃に設定し、ペレット7の材料からなる内層およびペレット8の材料からなる外層からなる2層構造の積層チューブを成形した。

【0046】積層チューブの外径は8mm、内径は6mmであり、外層、内層の厚さは、それぞれ0.80mmおよび0.20mmであった。外層と内層の剥離強度は4.8kg/cmであり、内層の導電層の体積固有抵抗は $8.5 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、得られたチューブを燃料油に60℃で720時間浸漬し、その後測定した外層と内層の剥離強度は4.6kg/cmであつ

た。このように、この積層チューブは液体燃料輸送用積層チューブとして特に適した特性を有していた。

【0047】【例6（比較例）】例1と同様に共押し出し成形機を用い3層構造の積層チューブを製造した。ペレット2をチューブ中間層を形成するシリンダに供給し、シリンダの熔融ゾーン270℃、滞留時間3分後、シリンダの輸送ゾーンに移送させた。ペレット8をチューブ外層を形成するシリンダに供給した。また、ペレット5を内層を形成するシリンダに供給した。ペレット8およびペレット5のシリンダの輸送ゾーンにおける温度をそれぞれ240℃、270℃、滞留時間をそれぞれ2分間、3分間とし、共押し出しダイの温度を260℃に設定し、3層構造の積層チューブを成形した。このチューブは、ペレット8の材料からなる外層、ペレット2の材料からなる中間層、ペレット5の材料からなる内層からなる。

【0048】この積層チューブの外径は8mm、内径は6mmであり、外層、中間層、内層の厚さは、それぞれ0.75mm、0.15mmおよび0.10mmであった。また、外層と中間層の剥離強度は0.1kg/cm以下であり、内層の導電層の体積固有抵抗は $3.4 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。さらに、この積層チューブを燃料油に60℃で240時間浸漬し、その後測定した外層と中間層の剥離強度は0.1kg/cm以下であり、また、内層と中間層との界面は剥離が不可能であった。

【0049】【例7（比較例）】例1と同様に共押し出し成形機を用い2層構造の積層フィルムを製造した。ペレット2をフィルムの一層を形成するシリンダに供給し、また、ペレット10を他の層を形成するシリンダに供給した。ペレット2およびペレット10のシリンダの輸送ゾーンにおける温度をそれぞれ265℃、260℃、滞留時間をそれぞれ2.5分間、3分間とし、共押し出しダイの温度を260℃に設定し、ペレット2の材料からなる層およびペレット10の材料からなる層からなる積層フィルムを作成した。ペレット10の材料からなる層の厚さは0.75mmおよびペレット2の材料からなる層の厚さは0.25mmであり、層間の剥離強度は0.1kg/cm以下であった。

【0050】

【発明の効果】MFRが40以上の熔融流動特性および／または本赤外線吸収特性を有するETFEからなるフッ素樹脂（A）の層はポリアミド樹脂などの熱可塑性樹脂（B）の層と強固に接着し、かつ液体燃料に接した場合でもその高い接着力を維持できる。このフッ素樹脂（A）の層と熱可塑性樹脂（B）の層を有する積層体やフッ素樹脂（A）の層側にさらにETFEの層が形成された3層以上の構造を有する積層体は、その高い層間接着力とETFE特有の液体燃料非浸透性のゆえに、ガソリンなどの液体燃料の輸送用チューブとして適した特性を有している。さらにこの用途においては、耐電防止の

13

ために液体燃料に接する表面の層は導電性の層とすることができる。

【図面の簡単な説明】

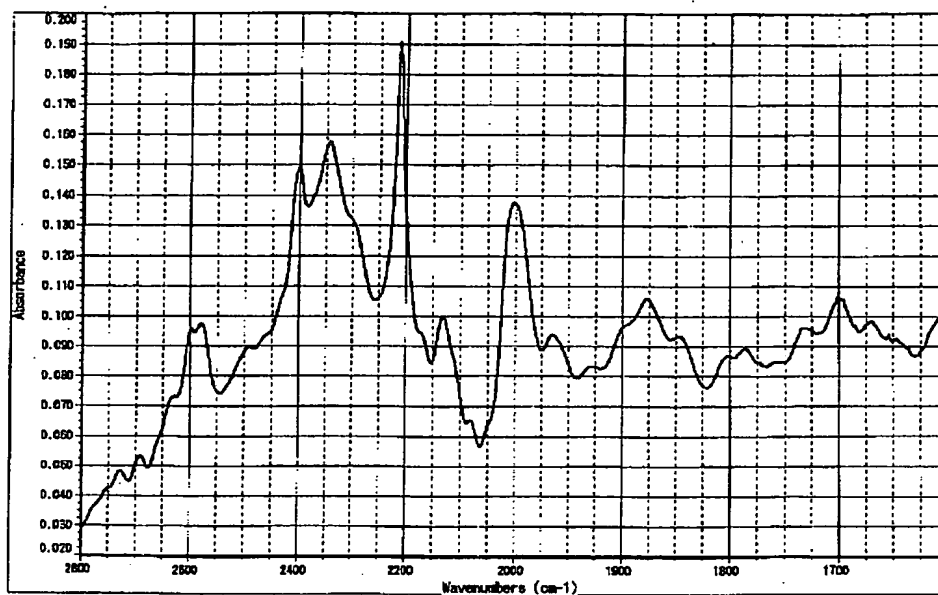
【図1】 参考例2で得られたペレット2の樹脂の赤外線吸収スペクトル。

14

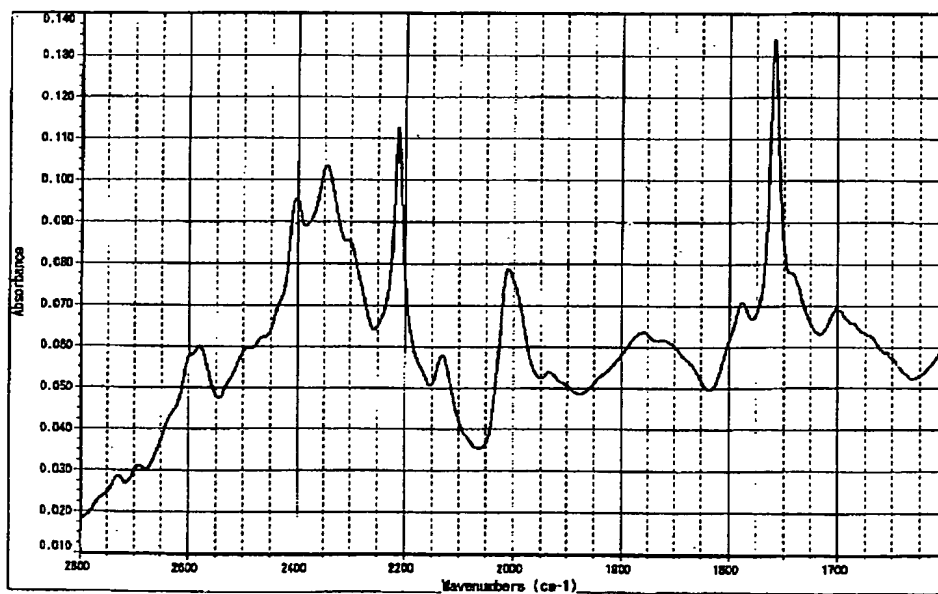
【図2】 参考例3で得られたペレット3の樹脂の赤外線吸収スペクトル。

【図3】 参考例4で得られたペレット4の樹脂の赤外線吸収スペクトル。

【図1】



【図2】



【図 3】

